

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-30740
(P2000-30740A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 4 H 0 2 8
C 0 7 D 317/38		C 0 7 D 317/38	5 H 0 2 9
C 0 9 K 21/12		C 0 9 K 21/12	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-200672	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22) 出願日	平成10年7月15日 (1998.7.15)	(72) 発明者	志賀 亨 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	青木 良文 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74) 代理人	100081776 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池特性、特に充放電サイクル特性および難燃性に優れ、かつ安価に製造することのできるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極と、黒鉛系炭素材料が負極活物質に用いられている負極と、リチウム塩が有機溶媒に溶解されてなる有機電解液とから構成され、該有機電解液は、その全量を100体積%とすると、エチレンカーボネートを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極と、黒鉛系炭素材料が負極活物質に用いられている負極と、リチウム塩が有機溶媒に溶解されてなる有機電解液とから構成され、該有機電解液は、その全量を100体積%とすると、エチレンカーボネートを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、黒鉛系炭素材料が負極活物質に用いられているリチウム二次電池に関し、詳しくは自動車のバッテリーに利用することができるものに関する。

【0002】

【従来の技術】 黒鉛系炭素材料が負極活物質に用いられているリチウム二次電池は、高い出力電圧と大きな放電容量を有するため、携帯用パソコンや携帯電話、ビデオカメラなどの電子機器の分野で実用化され、広く普及するに至っている。このようなリチウム二次電池の電解液には、誘電率が高いこと、電極に対する化学的安定性および電気化学的安定性が高いこと、リチウムイオンの移動を妨げないように粘度が低いこと、並びに安全性が高いことなどが要求され、リチウム塩が有機溶媒に溶解されてなる有機電解液が一般的に用いられている。

【0003】 誘電率が高いことについては、電池の基本性能に関わることから優先的に考慮され、従来より、有機電解液の有機溶媒には、エチレンカーボネート（EC）などの高誘電率溶媒を主成分とするものが広く用いられている。特に、このような有機電解液には、溶媒の粘度を低くするためにジエチルカーボネート（DEC）などの低粘度溶媒を第2成分として含ませたものが多く用いられている。このような有機電解液は、黒鉛系炭素材料または非黒鉛系炭素材料を負極活物質に用いた電池のいずれにも使用できる。特に、反応性の高い黒鉛系炭素材料を負極活物質に用いた電池においては、ECが電極に対して化学的安定性および電気化学的安定性に優れ、優れた電池性能を得るのに極めて有効であることが知られている。

【0004】 自動車に搭載可能なリチウム二次電池の負極には、電圧平坦性や大電流性能の良さから黒鉛系炭素材料を用いることが望ましい。このような黒鉛系炭素材料に対して安定で、かつ安価な電解液を提供する必要がある。さらに、リチウム二次電池を自動車に利用しようとする場合、安全性の観点から、不燃性または難燃性に優れた電池が求められる。しかしながら、ECを主成分とする有機電解液が用いられたリチウム二次電池においては、有機電解液に引火の恐れがある。中でも、DECなどの低粘度溶媒の引火点が室温の近傍にあることか

ら、有機電解液により引火の恐れがある。

【0005】 このような有機電解液を難燃化する方法として、有機電解液にフッ素原子を導入する方法（特開平10-50343号公報および特開平10-12272号公報）や、-PN-結合を有するホスファゼン化合物（特開平6-13108号公報および文献Journal of Electrochemical society、143巻、209ページ、1996年）などの無機溶媒を用いる方法が提案されている。しかしながら、前者の方法では、有機溶媒にフッ素原子を導入するには複雑な合成を行う必要があり、コストが高くなるという問題がある。また、後者の方法では、ホスファゼン化合物を用いる場合、特開平6-13108号公報に、黒鉛系炭素材料を負極活物質として用いた電池においても適用できる旨の記述があるが、本発明者らがその実施形態の記述に従って追試を行った結果、黒鉛系炭素材料とホスファゼン化合物とが充放電時に反応するなどして、充放電を繰り返すうちに充放電効率が低下していくことがわかった。

【0006】 以上のように、従来のリチウム二次電池には、優れた充放電サイクル特性、難燃性および安価であることの全てを合わせ持つものはなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、電池特性、特に充放電サイクル特性および難燃性に優れ、かつ安価に製造することのできるリチウム二次電池を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決する手段】 本発明者らは上記課題を解決するべく、黒鉛系炭素材料を負極活物質に用いたリチウム二次電池において、電解液に使用する溶媒成分を検討し、特にECとホスファゼン化合物とを含む有機電解液について、その最適な組成を鋭意研究した。その結果、次のことがわかった。なお、ECおよびホスファゼン化合物の含量は、有機電解液の全量を100体積%としたときの値である。

【0009】 ECの含量が15体積%未満であると、電解液の誘電率が低くて十分な電池特性が得られないばかりでなく、黒鉛系炭素材料の負極活物質と有機電解液との間に分解反応が起こりやすくなる。そのため、充放電を繰り返すうちに充放電効率が低下してしまう。また、ECの含量が50体積%を超えると、-10℃付近より低い温度でECが析出したり、電解液そのものが凍結する。そのため、低温域での充放電効率が低下してしまう。

【0010】 一方、ホスファゼン化合物の含量が0.5体積%未満であると、十分な難燃性を有する有機電解液が得られない。また、ホスファゼン化合物の含量が2.5体積%を超えると、充放電時に負極表面での分解反応が増大する。そのため、充放電を繰り返すうちに充放電

効率が大きく低下してしまう。こうして、本発明者らは、ECを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含む有機電解液を用いることにより、上記課題を解決できることをついに見出した。本発明はこのような知見に基づいてなされたものである。

【0011】すなわち、本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極と、負極活物質として黒鉛系炭素材料が用いられている負極と、リチウム塩が有機溶媒に溶解されてなる有機電解液とから構成されるリチウム二次電池において、前記有機電解液は、その全量を100体積%とすると、エチレンカーボネートを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含むことを特徴とする。

【0012】本発明のリチウム二次電池は、電池特性、特に充放電サイクル特性および難燃性に優れ、かつ安価に製造することができる。その理由については、次のように考えられる。有機電解液に含まれるECの含量が15～50体積%の範囲内に限定されているため、有機電解液において十分に高い誘電率が得られ、かつ負極活物質と有機電解液との間の分解反応も起こりにくい。さらに低温域においても優れた充放電効率を得られる。

【0013】一方、ホスファゼン化合物の含量が0.5～2.5体積%の範囲内に限定されているため、有機電解液において十分な難燃性が得られ、充放電時における負極表面での分解反応を増大させることもない。また、ホスファゼン化合物のECによる溶媒和が生じることにより、ホスファゼン化合物のもつ高い難燃度が失われることなく、その黒鉛系炭素材料との反応性が抑制されていると推察される。

【0014】有機電解液にホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含ませるには、複雑な合成方法などを必要とせず、他の成分と単に混合するだけでよい。そのため、極めて容易に含ませることができる。それゆえ、本発明に使用される有機電解液は極めて安価に調製することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池は、正極と、負極と、それらの電極の間に介在する電解液と、これらを収容する電槽とから基本的に構成される。その電極構造（積層構造）についてはそれぞれ特に限定されるものではなく、公知の電極構造とすることができる。例えば、正極および負極ともに平板状の電極板を用い、それらの間に同じく平板状のセパレータを介在させて積層してなるものが挙げられる。この電極構造を有する電池には、コイン型電池や、角型電池等がある。また、正極および負極ともに帯状の電極板を用い、それらの間にセパレータを介在させて略円柱状に巻回してなるものも挙げられる。

【0016】以下、各部品に分けて本発明のリチウム二次電池の実施形態を説明する。正極は、リチウムイオンを吸蔵・放出できるものであれば、その形態で特に限定されるものではなく、公知の形態のものを用いることができるが、次のような形態のものを用いることが好ましい。正極活物質の種類については特に限定されるものではなく、公知の正極活物質を用いることができるが、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム遷移金属複合酸化物を用いることが好ましい。このようなリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いることにより、極めて優れた電池特性を得ることができる。

【0017】また、適当な集電体の表面上に、正極活物質を主成分とする正極活物質層が一様に形成された電極体を用いることが好ましい。その形成方法については、特に限定されるものではなく、公知の形成方法によって形成することができる。一方、負極は、黒鉛系炭素材料が負極活物質に用いられ、正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵・放出できるものであれば、その形態で特に限定されるものではないが、次のような形態のものを用いることが好ましい。

【0018】負極活物質の種類については、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛系炭素材料が含まれているものに限られる。このような負極活物質には、ハードカーボンや熱処理コークスなどの非黒鉛系炭素材料が黒鉛系炭素材料に混合されているものを用いてもよい。また、黒鉛系炭素材料の表面を非晶質の炭素材料で被覆したものを用いてもよい。このような黒鉛系炭素材料の原料には、球状、りん片状、繊維状などの黒鉛系炭素材料を用いることができる。

【0019】負極についても、適当な集電体の表面上に、負極活物質を主成分とする負極活物質層が一様に形成された電極体を用いることが好ましい。その形成方法については、特に限定されるものではなく、公知の形成方法によって形成することができる。本発明を最も特徴づける有機電解液は、リチウム塩が有機溶媒に溶解されてなるものであり、その全量を100体積%とすると、ECを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含むものである。この有機電解液には、次のような形態のものを用いることが好ましい。

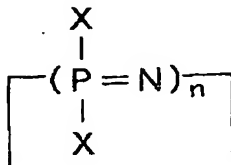
【0020】リチウム塩は特に限定されるものではなく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミドなどの公知のリチウム塩を用いることができる。これらリチウム塩の複数種を含んでいる有機電解液を用いてもよい。一方、ホスファゼン化合物には環状のものと鎖状のものがあるが、本発明のリチウム二次電池においてはいずれを用いてもよい。

【0021】前者のホスファゼン化合物を用いる場合に

は、化学式1に示される環状3量体または環状4量体（ $n=3, 4$ ）のホスファゼン化合物を用いることが好ましい。

【0022】

【化1】

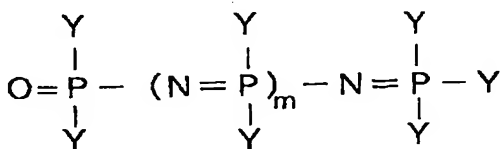


【0023】P原子の側鎖Xにはアルコキシ基があるが、炭素数5以上のものでは充放電時に分解しやすいため、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましい。このような炭素数1～4のアルコキシ基として、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、SEC-ブトキシ基およびtert-ブトキシ基などが挙げられる。また、アルコキシ基の一部がフッ素化されたものを用いることもできる。一方、P原子の側鎖として塩素や臭素なども考えられるが、還元電位が低く分解しやすいので好ましくない。

【0024】後者のホスファゼン化合物を用いる場合には、化学式2に示される鎖状のホスファゼン化合物を用いることが好ましい。

【0025】

【化2】



【0026】P原子の側鎖Yは化学式1のXと同じとすることができる。ただし、化学式2における繰り返し単位数mが5以上であると、このホスファゼン化合物を電解液に溶解させることが難しくなるため5以下のものが好ましい。有機電解液におけるECおよびホスファゼン化合物の残りの溶媒成分は、特にその種類で限定されるものではないが、低粘性溶媒であるDECや、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメトキシメタン、2-メチルヒドロフランなどを含ませることが好ましい。これらの有機溶媒の複数種を含んでいる有機電解液を用いてもよい。

【0027】また、スルホラン、ガンマブチロラクトン、プロピレンカーボネートなどの高誘電率溶媒を含ませることもできる。これら有機溶媒の複数種を含んでいるものを用いてもよい。電槽については、その形態で特に限定されるものではなく、公知のものを用いることができる。

【0028】本発明のリチウム二次電池では、正極と負極との間の間隔を維持することができれば、必ずしもそ

(4)特開2000-30740 (P2000-30740A)

これらのセパレータを介在させる必要はないが、電極板を積層するものにおいては、セパレータを介在させることによりこれらの電極板の積層を容易にすることができる。また、セパレータに、ポリエチレンやポリプロピレン製の微多孔質のものを用いれば、電流のシャットダウン機能が得られ、電池の安全性を高めることができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

10 (実施例1) 本実施例では、ホスファゼン化合物として、環状のヘキサエトキシトリシクロホスファゼン（HETCPN）を含む有機電解液を次のようにして調製した。ヘキサクロロトリシクロホスファゼン（フルカ製）とナトリウムエチラート（和光純薬製）とをテトラヒドロフラン（THF）中で、THFを還流させながら反応させてHETCPNを合成した。

【0030】こうして合成されたHETCPN、EC、DECおよびLiPF₆（富山薬品工業製）をそれぞれ所定の割合で混合して、表1に示すようにECとHETCPNの含量が異なる有機電解液を9種類調製した。なお、これら9種類の有機電解液はいずれも、LiPF₆の濃度が1モル/リットルであり、かつDECの含量が50体積%である。これらの有機電解液を試料11～19とした。

【難燃性試験】長さ120mm、厚さ25μm、幅8mmのポリエチレン製セパレータ（東燃化学製、品名セテラ）を9枚用意した。これらのセパレータを50℃にて真空乾燥して十分に水分を除いた後、各セパレータを上述の9種類の有機電解液（試料1～9）に浸漬して、それぞれに有機電解液を含浸させた。続いて、これらのセパレータをそれぞれ大気中に取り出して、一端を固定してぶら下げた後、マッチにより着火した。火が消えた後、残存したセパレータをジメトキシエタンで十分に洗浄し、乾燥させた後の重量を計測した。その計測結果を表1に併せて示す。本難燃性試験においては、残存セパレータ量が8.5mg以上のものが難燃性に優れていると言える。

【充放電サイクル特性】上述の9種類の有機電解液（試料11～19）を用いて、以下のようにしてリチウム二次電池を作製した。なお、以下の説明では、「部」は重量比を意味するものとする。

【0031】リチウムマンガン複合酸化物（本荘ケミカル製）を18.5部、カーボンブラック（東海カーボン製）を1.5部、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）（クレハ化学製）粉末を8部、N-メチルピロリドン（和光純薬製）を72部づつ用意し、これらを十分に混合して正極用スラリーを得た。この正極用スラリーを厚さ20μmのアルミ箔上に塗布して正極材料を得た。

【0032】一方、人造黒鉛（MCMB）（大阪ガス化学製）を95部、PVDFを5部づつ用意し、これらを

N-メチルピロリドン 100 部に溶解させて負極用スラリーを得た。この負極用スラリーを銅箔上に塗布して負極材料に得た。次に、上述の正極材料と負極材料とから、直径 17 mm の円盤状の正極板および負極板をそれぞれ 9 枚ずつ打ち抜いた。これらの円盤状の電極板の間にそれぞれポリエチレン製セパレータを挟み込んだ。各セパレータに上述の 9 種類の有機電解液（試料 11～19）をそれぞれ含浸させて 9 種類のリチウム二次電池を作製した。

【0033】各リチウム二次電池について、1 mA/cm² の定電流で 4.2 V まで充電した後、4.2 V の定*

*電圧のままさらに充電を続けた。こうして充電が完了した各電池を 0.5 mA/cm² の定電流で放電し、初期の放電容量と 10 サイクル後の放電容量をそれぞれ測定した。各電池の 10 サイクル後の放電容量を表 1 に併せて示す。なお、各電池の初期における放電容量は 39～72 mAh/g であった。また、本充放電試験においては、10 サイクル後の放電容量が 45 mAh/g 以上であるものが充放電サイクル特性に優れていると言える。
【0034】

試料 番号	EC (体積%)	HETCPN (体積%)	放電容量 (mAh/g)	残存セパレータ量 (mg)
11	50	0	61	7.6
12	49.9	0.1	60	8.2
13	49.5	0.5	58	9.8
14	49.0	1.0	57	12.2
15	47.5	2.5	54	12.7
16	46.0	4.0	42	13.5
17	43.7	6.3	34	13.1
18	37.5	12.5	17	14.3
19	25.0	25.0	18	14.8

表 1 より、試料 13～15 の有機電解液を用いたリチウム二次電池が、充放電サイクル特性および難燃性の両方に優れることがわかる。これらリチウム二次電池の有機電解液は、いずれも、有機電解液の全量を 100 体積% とすると、EC を 15～50 体積% の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物（HETCPN）を 0.5～2.5 体積% の範囲内で含むものである。

（比較例 1）実施例 1 と同様にして合成した HETCPN と DEC とを体積比にして 1:1 で混合して有機溶媒を得た。この有機溶媒を用い、実施例 1 と同様にして、LiPF₆ の濃度が 1 モル/リットルであり、かつ DEC の含量が 50 体積% である有機電解液を調製した。

【0035】こうして調製された有機電解液について、実施例 1 と同様にして難燃性試験を行った。その結果を表 2 に示す。また、この有機電解液を用いて実施例 1 と同様にリチウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。10 サイクル目での放電容量を表 2 に併せて示す。なお、初期における放電容量は 32 mAh/g であった。

【0036】表 2 より、本比較例のリチウム二次電池は、高い難燃性を示すものの、充放電サイクル特性に劣ることがわかる。

【0037】

【表 2】

	放電容量 (mAh/g)	残存セパレータ量 (mg)
比較例 1	8.1	15.4
比較例 2	1.6	16.4
比較例 3	5.6	3.5
比較例 4	0.3	13.5
比較例 5	1.0	13.4

（実施例 2）本実施例では、ホスファゼン化合物として、HETCPN の代わりに環状のヘキサ（トリフルオロエトキシ）トリシクロホスファゼン（HFETCPN）を用いた以外は実施例 1 の有機電解液と同じ有機電解液を次のようにして調製した。

【0038】トリフルオロエタノール（和光純薬）と水素化ナトリウム（和光純薬）とを反応させてナトリウムトリフルオロエトキシドを得た。このナトリウムトリフルオロエトキシドとヘキサクロロトリシクロホスファゼン（フルカ製）とを THF 中で、THF を還流しながら反応させて HFETCPN を合成した。こうして合成された HFETCPN、EC、DEC および LiPF₆（富山薬品工業製）をそれぞれ所定の割合で混合して、表 3 に示すように EC と HFETCPN の含量が異なる有機電解液を 8 種類調製した。なお、これら 8 種類

の有機電解液はいずれも、 LiPF_6 の濃度が1モル／リットルであり、かつDECの含量が50体積%である。これらの有機電解液を試料21～28とした。

【0039】こうして調製された各有機電解液（試料21～28）について、実施例1と同様にして難燃性試験を行った。その結果を表3に示す。また、これら各有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池をそ*

*れぞれ作製し、各電池について同様に充放電試験を行った。各電池の10サイクル目での放電容量を表3に併せて示す。なお、各電池の初期における放電容量は33～72mA h/gであった。

【0040】

【表3】

試料 番号	EC (体積%)	HFETCPN (体積%)	放電容量 (mA h/g)	残存セバレータ量 (mg)
21	50	0	60	7.5
22	49.5	0.5	57	8.6
23	49.0	1.0	51	9.6
24	48.5	1.5	48	12.7
25	47.5	2.5	38	12.9
26	45.0	5.0	14	15.1
27	37.5	12.5	10	14.8
28	25.0	25.0	8.5	16.2

表3より、試料22～25の各有機電解液を用いたリチウム二次電池は、いずれも、充放電サイクル特性および難燃性の両方に優れることがわかる。これらのリチウム二次電池の有機電解液は、いずれも、有機電解液の全量を100体積%とすると、ECを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物（HFETCPN）を0.5～2.5体積%の範囲内で含むものである。

（比較例2）実施例2と同様にして合成したHFETCPNと、DECとを体積比にして1：1で混合して有機溶媒を得た。この有機溶媒を用い、実施例1と同様にし

て、 LiPF_6 の濃度が1モル／リットルであり、かつDECの含量が50体積%である有機電解液を調製した。

【0041】こうして調製された有機電解液について、実施例1と同様にして難燃性試験を行った。その結果を表2に示す。また、この有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。10サイクル目での放電容量を表2に併せて示す。なお、初期における放電容量は25mA h/gであ

った。

【0042】表2より、本比較例のリチウム二次電池は、高い難燃性を示すものの、充放電サイクル特性に劣ることがわかる。

（比較例3）本比較例では、ECとDECとを体積比にして1：1で混合して有機溶媒を得た。この有機溶媒に LiBF_4 を1モル／リットルで溶解して有機電解液を調製した。

【0043】こうして調製された有機電解液について、実施例1と同様にして難燃性試験を行った。その結果を

表2に示す。また、この有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。10サイクル目での放電容量を表2に併せて示す。なお、初期における放電容量は73mA h/gであった。

【0044】表2より、本比較例のリチウム二次電池は優れた充放電サイクル特性を有するものの、その難燃性は劣ることがわかった。

（実施例3）本実施例では、ホスファゼン化合物として、HFETCPNの代わりに鎖状のジプトキシホスホニルホスホリミクトリブドキシド（BPPTB）を用いた以外は実施例1の有機電解液と同じ有機電解液を次のようにして調製した。

【0045】硫酸アンモニウム（和光純薬製）と五塩化リン（和光純薬製）とを134℃に加熱されたテトラクロロエタン（和光純薬）中で反応させてクロロホスホニルホスホリミクトリクロリド（CPPTC）を得た。このCPPTCとナトリウムブトキシド（半井化学製）とをTHF中で、THFを還流しながら反応させてBPPTBを合成した。

【0046】こうして合成されたBPPTB、EC、DECおよび LiBF_4 （富山薬品工業製）をそれぞれ所定の割合で混合して、表4に示すようにECとBPPTBの含量が異なる有機電解液を6種類調製した。なお、これら6種類の有機電解液はいずれも、 LiPF_6 の濃度が1モル／リットルであり、かつDECの含量が70体積%である。これらの有機電解液を試料31～36とした。

【0047】こうして調製された各有機電解液（試料31～36）について、実施例1と同様にして難燃性試験

T、EC、DECおよびLiBF₄ (富山薬品工業製) をそれぞれ所定の割合で混合して、表4に示すようにECとPPETBの含量が異なる有機電解液を5種類調製した。なお、これら5種類の有機電解液はいずれも、LiPF₆の濃度が1モル/リットルであり、かつDECの含量が70体積%である。これらの有機電解液を試料51~55とした。

【0056】こうして調製された各有機電解液(試料51~55)について、実施例1と同様にして難燃性試験*

＊を行った。その結果を表6に示す。また、これら各有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池をそれぞれ作製し、各電池について同様に充放電試験を行った。10サイクル目での放電容量を表6に併せて示す。なお、各電池の初期における放電容量は35~75mAh/gであった。

【0057】

【表6】

試料 番号	EC (体積%)	PPET (体積%)	放電容量 (mAh/g)	残存セパレータ量 (mg)
51	30	0	54	4.1
52	29.5	0.5	48	10.4
53	27.5	2.5	47	13.5
54	25.0	5.0	32	14.1
55	22.5	7.5	15	14.2

表6より、試料51~55の各有機電解液を用いたリチウム二次電池は、いずれもサイクル特性および難燃性の両方に優れることがわかる。このリチウム二次電池の有機電解液は、その全量を100体積%とすると、ECを※20※15~50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物(PPET)を0.5~2.5体積%の範囲内で含むものである。

フロントページの続き

(72)発明者 武市 憲典
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4H028 AA38 BA05
5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AJ14 AK03
AL07 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ02 BJ03 BJ14 DJ08
EJ11 HJ07